Zur Kondensation mit p-Dimethylaminobenzaldehyd:

I. Teil

p-Dimethylamino-Benzalaceton

und

p,p¹-Tetramethyldiamino-Dibenzalaceton.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

LOUIS SCHMIDERER

aus REICHENBERG (BÖHMEN)

ÉDITIONS „ALSATIA" SAINT-LOUIS - 1932

Zur Kondensation mit p-Dimethylaminobenzaldehyd:

I. Teil

p-Dimethylamino-Benzalaceton

und

p,p^1-Tetramethyldiamino-Dibenzalaceton.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

LOUIS SCHMIDERER

aus REICHENBERG (BOHMEN)

ÉDITIONS „ALSATIA" SAINT-LOUIS - 1932

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 9. Mai 1932.

Prof. Dr. W. Matthies,
Dekan

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546709_0168

THEORETISCHER TEIL.

EINLEITUNG.

Anlass zu dieser Arbeit gab die Erscheinung, dass das gelbgefärbte p-Dimethylamino-benzalaceton durch verdünnte Mineralsäuren entfärbt wird.[1])

Die freie Base ist als solche ein Farbstoff, der tannierte Baumwolle lebhaft gelb anfärbt. Die Salze dagegen sind farblos und haben keinen Farbstoffcharakter, auch gefärbte tannierte Baumwolle wird durch Säuren sofort farblos.

Die Bildung des Farbstoffes beruht also auf ganz anderen Bedingungen als bei den meisten der übrigen Farbstoffe, z. B. der Triphenylmethan- und Auramin-Reihe, die alle in Form ihrer Salze Farbstoffe sind, während die freien Basen keine färbenden Eigenschaften besitzen.

Das Chlorhydrat der Base in fester Form ist zweifellos weiss, ebenso das Perchlorat, nur war es schwer, diese Körper ganz farblos zu erhalten; das Chlorhydrat wurde meistens grün oder blau, ähnlich das Perchlorat. Es ist möglich, dass hier Oxydation vorliegt.

Das Jodmethylat ist rein weiss und dies alles beweist, dass der Uebergang vom 3-wertigen zum 5-wertigen Stickstoff, also die Bildung einer Ammoniumverbindung den Farbcharakter aufhebt.

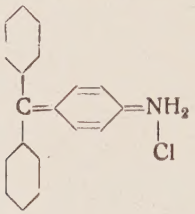
Neben der älteren Auffassung, nach der z. B. die Triphenylmethan-Derivate dann Farbstoff sind, wenn ein, mit einem Chinonrest verbundenes 5-wertiges Stickstoffatom vorliegt, mit anderen Worten ein Salz, haben Dilthey und Dinklage[2]) neuerdings eine Hypothse gebracht, nach welcher diese Farbstoffe Carboniumverbindungen sind, in denen ein koordinativ ungesättigtes Central-Kohlenstoffatom vorhanden ist:

---

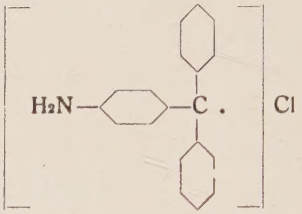
[1]) H. Rupe und Siebel, C. 1906, 4, 1324.

[2]) W. Dilthey und R. Dinklage, B. 62, 1834 (1929), J. f. pr. Ch. 129, 24 (1931).

Aeltere Auffassung
eines Triphenylmethanfarbstoffes

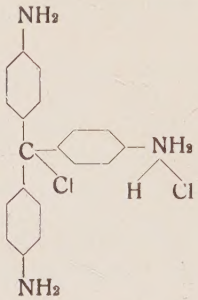


Diltheys
Carboniumverbindung



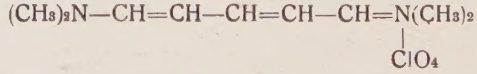
Aber auch in diesem letzteren Falle kommt es schliesslich auf eine Salzbildung an. Die Dinge liegen also gerade umgekehrt wie in unserem Falle.

Während nach Nietzki, Hantzsch, Kehrmann usw. die durch Säureüberschuss entstehenden Salze der Triphenylmethanreihe farblose Carboniumsalze (Carbinolsalze) sind,

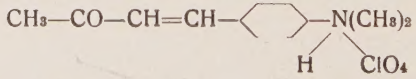


wird von andern angenommen, dass überschüssige Säure stufenweise auf die Aminogruppen einwirkt, die ihre Eigenschaft als Auxochrom einbüssen, sobald sie den Ammoniumtypus erreicht haben.

Durch die neueren Arbeiten von König[1]) ist die Existenz gefärbter Salze — von Farbstoffcharakter, da sie tannierte Baumwolle lebhaft anfärben — von rein aliphat. Aminokörpern sichergestellt. König beschreibt u. a. das Perchlorat des Bisdimethylamino- 1.5.-pentadien- (1.3)-ols- (5) als citronengelbe Blättchen von prächtig blauem Oberflächenglanz.



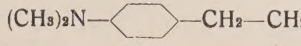
Diesem Farbstoff mit Salzcharakter, wie König ausdrücklich betont, können wir unser farbloses Perchlorat gegenüberstellen:



[1]) W. König und W. Regner, B. 63, 2823 (1930).

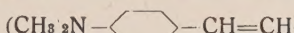
Die Semicarbazonverbindung ist hellgelb, es genügt also noch — in diesem Falle — die Kombination des 3-wertigen Stickstoffs mit der Doppelbindung um die Farbe aufrecht zu erhalten.

Ist in unserem Falle der eine Faktor, der die Farblosigkeit bedingt, der Uebergang vom 3-wertigen zum 5-wertigen Stickstoffatom, so bewirkt denselben Effekt die Aufhebung der Doppelbindung, denn das p-Dimethylamino-benzylaceton

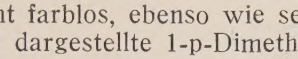


ist vollkommen farblos, ebenso wie seine Salze.

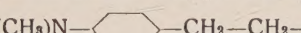
Der Styrolkörper, 1-p-Dimethylaminophenyl-buten-1,



der schon von Sachs[1]) dargestellt und von mir näher beschrieben wurde, erscheint farblos, ebenso wie sein Hydrierungsprodukt, das von mir zuerst dargestellte 1-p-Dimethylaminophenyl-butan:

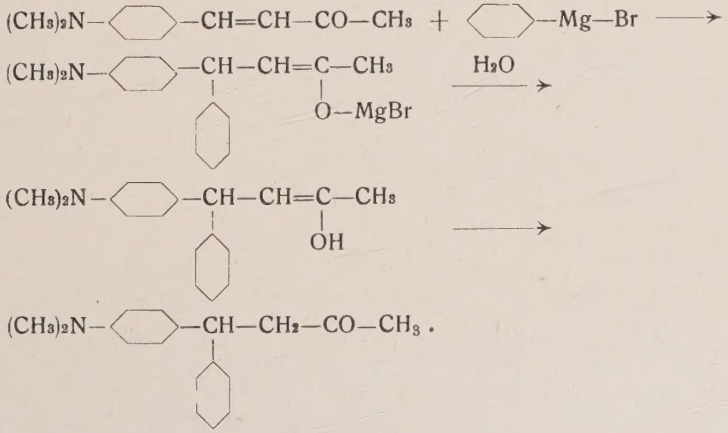


Das Hydrol, das Endprodukt der katalytischen Hydrierung von p-Dimethylamino-benzalaceton, p-Dimethylamino-isopropylalkohol,



ist ein dickflüssiges, farbloses Oel, das nach einiger Zeit eine gelbliche Farbe annimmt.

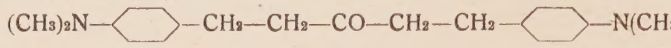
Bemerkenswert ist auch die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid, weil wir hier eine glatt verlaufende 1,4 - Addition feststellen konnten, denn der neue Körper hat eine freie Ketogruppe, er liefert nämlich ein Semicarbazon:



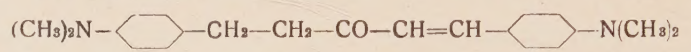
[1]) Fr. Sachs und W. Weigert, B. 40, 4, 4361 (1907).

Dieses Phenylderivat ist citronengelb gefärbt, die Ketogruppe scheint hier also auch noch als Chromophor zu wirken, das Semicarbazon ist rein weiss.

p,p¹-Tetramethyldiamino-dibenzalaceton ist ebenfalls ein intensiv gelb gefärbter Körper, der farblose Salze liefert. Werden hingegen seine beiden Doppelbindungen aufgehoben, so entsteht eine farblose Verbindung

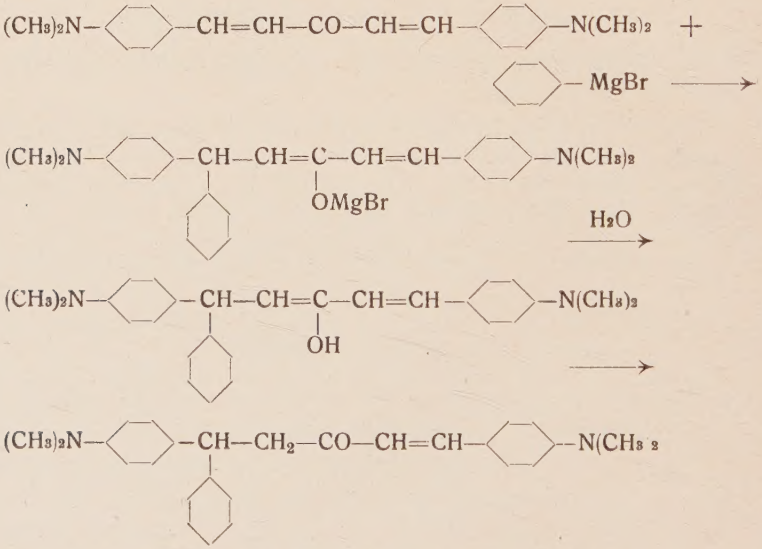


Wird das oben erwähnte p-Dimethylamino-benzylaceton mit p-Dimethylamino-benzaldehyd kondensiert, so erhält man einen rein gelben Körper,



der sich wieder farblos in Säuren auflöst.

Wird das p,p¹-Tetramethyldiamino-dibenzalaceton mit Phenylmagnesiumbromid behandelt, so erfolgt auch hier wieder eine 1,4-Addition. Merkwürdigerweise wird nur die eine Hälfte der Molekel angegriffen:



Auch dieser Körper ist selbstverständlich gelb gefärbt und löst sich in Säuren wieder farblos auf.

Wir sehen also, dass diese stark gefärbten ungesättigten Ketone, die an und für sich Farbstoffe sind, durch folgende Einflüsse in farblose Körper verwandelt werden:

1. Salzbildung an der tertiären Aminogruppe, d. h. Uebergang des 3-wertigen zum 5-wertigen Stickstoff, also Aufhebung der auxochromen Gruppe.
2. Hydrierung der Doppelbindung, wobei die chromophore Gruppe aufgehoben wird. Die chromophore Gruppe besteht hier in der Conjugation — CO — CH = CH —.
3. Verschwinden der Ketogruppe bedingt ebenfalls Farblosigkeit, denn p-Dimethylaminophenyl-buten-1

ist farblos.

Arbeiten mit p-Dimethylaminobenzalaceton.

Das Ausgangsmaterial ist sehr leicht darstellbar. Der von Sachs[1]) und später von Rupe[2]) angegebene Schmelzpunkt 132,5°, den auch wir feststellen konnten, scheint einem Produkt zu entsprechen, das leider nicht den nötigen Reinheitsgrad besitzt, denn den Versuchen zur Darstellung eines festen Salzes mit Perchlorsäure, stellten sich stets Schwierigkeiten entgegen: es kam wohl zu einer farblosen Auflösung, jedoch war das sich ausscheidende Salz nie rein weiss, sondern zeigte immer einen schwach gelben Stich. Mit öfterem Umkristallisieren des Ausgangskörpers hatte ich nur einen teilweisen Erfolg, erst das Produkt, erhalten durch Vakuumdestillation (Kp. 195—200° bei 10 mm) mit nachfolgendem Umkristallisieren aus 50%igem Alkohol, entsprach den gewünschten Anforderungen. Bei der Vakuumdestillation bleibt eine reichliche Menge eines harzigen Oeles zurück, doch spielt dieser Verlust keine grosse Rolle, da mit Ausnahme der Salzbildung, der Ausgangskörper vom Schmelzpunkt 132,5° verwendet werden kann.

Das so gereinigte p-Dimethylamino-benzalaceton ist frei von Spuren p,p¹-Tetramethyldiamino-dibenzalaceton, die sich bei der Kondensation bilden. Es schmilzt bei 136—137°.[3])

Salzbildung mit Säuren, Anlagerung von Jodmethyl.

a) Chlorhydrat.

Obwohl p-Dimethylamino-benzalaceton in verdünnter Salzsäure sich farblos auflöst, blieben die Versuche zur Darstellung des festen Salzes ergebnislos. Das feste Salz ist sehr leicht löslich, die Lösung unterliegt sehr leicht der Hydrolyse. Ich arbeitete nun unter vollkommenem Wasserausschluss und ohne Lösungsmittel. Das in einem Glasrohr locker geschichtete p-Dimethylamino-benzal-

[1]) Fr. Sachs und Lewin, B. 35, 3574 (1902).
[2]) H. Rupe und Siebel, C. 1906, 4, 1324.
[3]) In Uebereinstimmung mit Borsche, A. 376, 177 (1910)).

aceton ändert beim Ueberleiten von absolut trockenem Chlorwasserstoffgas seine Farbe nach Orangerot, das bald in ein Stahlblau übergeht. Das Pulver verwandelt sich dabei in eine zähe Masse, Erwärmung tritt ein.

Ein anderes Mal verwendete ich ein Lösungsmittel, das geeignetste war Benzol. Der Ausgangskörper löst sich zwar nur recht schwer darin, 15 g brauchten ca. 400 ccm absolutes Benzol. Diese Lösung wurde in einem Kolben mit Rührwerk, von aussen etwas gekühlt, mit einem langsamen Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas behandelt. Die gelbe Farbe verschwand mit dem gleichzeitigen Erscheinen eines bläulichweissen Niederschlages. Nach beendeter Reaktion wurde rasch durch ein Glasfilter filtriert, mit absolutem Benzol nachgewaschen und der Rückstand sofort in einen Exsikkator gebracht. Ebenso wie das ohne Lösungsmittel hergestellte Salz, gab auch dieser Körper die gebundene Salzsäure so intensiv ab, dass von Zeit zu Zeit der Exsikkatordeckel gehoben wurde. Dabei machte die schwachblaue Farbe einer grünen Platz und beschleunigte man diesen Vorgang noch durch Evakuieren, so hatte man bald den säurefreien, gelben Ausgangskörper vorliegen.

Die Versuche scheiterten also daran, dass erstens das salzsaure Salz viel zu leicht löslich ist, um es abscheiden zu können, und zweitens an der Flüchtigkeit der Salzsäure.

Die bläuliche, bisweilen violette Farbe der Salze entsteht durch überschüssige Salzsäure, indem sich eine zweite Molekel an die Ketogruppe lagert, ähnlich den von Pfeiffer[1]) beschriebenen Salzen der aromatischen Aminoketone mit Perchlorsäure. Die quantitativen Analysen ergeben höhere Chlorgehalte, als es der theoretische Wert für e i n Aequivalent Säure verlangt.

Ich ging nun zu Säuren über, bei denen eine Flüchtigkeit nicht in Frage kommt. Leider war die Löslichkeit der Salze von Monochloressigsäure, Trichloressigsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure zu stark ausgeprägt, sodass es nie gelang feste Körper zu bekommen. Den gewünschten Erfolg brachte erst die Verwendung von Perchlorsäure.

b) Perchlorat.

Wie schon in der Einleitung betont wurde, muss, zur Darstellung eines f a r b l o s e n Perchlorats, der Ausgangskörper frei sein von jeder Spur an p,p¹-Tetramethyldiaminodibenzalaceton, denn dieses gibt mit überschüssiger Perchlorsäure das gelb gefärbte dreifache perchlorsaure Salz.[1])

Die Darstellung des farblosen Salzes ist an ganz gewisse Bedingungen geknüpft, hält man diese nicht ein, so entsteht ein graugrüner Körper. Das farblose Salz ist nicht haltbar, selbst nach

[1]) P. Pfeiffer, A. 441, 228 (1925).

dem Einschmelzen in ein mit Kohlendioxyd gefülltes Rohr, nimmt es bald eine gelbe Farbe an.

Das farblose Salz enthält eine Molekel Perchlorsäure.

c) Jodmethylat.

Jodmethyl lagert sich in normaler Weise an den Stickstoff an und gibt farblose Blättchen.

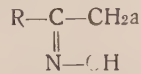
Einwirkung von Semicarbazid und Hydroxylamin.

Semicarbazid lagert sich in gewohnter Art an den Carbonylkohlenstoff an unter Wasseraustritt. Das erhaltene Semicarbazon hat dieselbe gelbe Farbe wie der Ausgangskörper.

Nicht ganz so einfach gestaltete sich die Reaktion mit Hydroxylamin. Rupe und Siebel[1]) beschreiben das Oxim als gelbe Blättchen vom Fp. 168°. In der Tat erhielten wir den gleichen Körper, nur zeigte er keinen deutlichen Schmelzpunkt. Die Substanz begann bei 162° zu sintern und war bei 168° geschmolzen. Nach öfterem Umkristallisieren wurde die Farbe etwas dunkler, der Schmelzpunkt stieg bis 185,5—186,5°. Möglicherweise liegen hier zwei isomere Formen vor. Leider war es mir nicht möglich den Körper vom Fp. 168° noch einmal zu fassen, denn wie ich auch arbeitete, ob in alkoholisch-alkalischer oder in Pyridinlösung, stets erhielt ich schon nach einmaligem Umkristallisieren ein Oxim vom Fp. 183—185°, das schon beim zweiten Umkristallisieren den Fp. 185,5—186,5 zeigte.

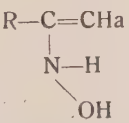
Erwähnenswert ist die Eigentümlichkeit, dass das Oxim durch Kochen mit verdünnter Salzsäure sich nicht spalten lässt.

In einer bemerkenswerten Abhandlung über die Stereoisomerie der Oxime konnte Th. Raikowa[2]) zeigen, dass Oxime von der allgemeinen Formel



(a ist ein beliebiges Radikal)

befähigt sind, sich durch Desmotropierung in sogenannte «Pseudo-Oxime» umzuwandeln:



[1]) H. Rupe und Siebel, C. 4, 1324 (1906).
[2]) Th. Raikowa, B. 62, 1626 (1929) und B. 62, 2142 (1929).

Nach Raikowa geben alle Oxime, die diese Umwandlungsfähigkeit besitzen, auf Zusatz eines Tropfens Ferrichlorid zu ihrer alkoholischen Lösung eine intensive Rotfärbung.[1])

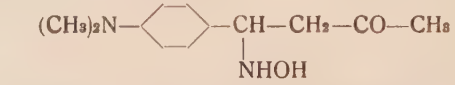
Ich konnte an unserem Oxim vom Fp. 168° diese Rotfärbung mit Ferrichlorid sehr gut beobachten. Möglicherweise ist das von Rupe und Siebel (l. c.) beschriebene Produkt vom Fp. 168° das normale Oxim, das sich beim öfteren Umkristallisieren in das «Pseudo-Oxim» verwandelt.

Es wurde versucht mit katalytisch erregtem Wasserstoff zu hydrieren, doch war die Wasserstoffaufnahme nach 24 Stunden nur so gering, dass von einer Fortsetzung des Versuches abgesehen wurde. Das Reaktionsprodukt roch nach Ammoniak, ein kleiner Teil wurde also doch angegriffen, im übrigen fand sich unverändertes Oxim vor.

Die Versuche, eine Umlagerung nach Beckmann zu erreichen, lieferten kein Resultat.

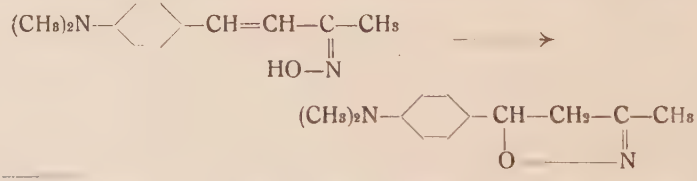
Nun stellte ich das Oxim in saurer Lösung dar, Lösungsmittel war absoluter Alkohol. Es entstanden farblose Kristalle, die nach öfterem Umkristallisieren bei 96—97° scharf schmelzen. Die Schmelzpunktdifferenz gegenüber dem gelben Oxim beträgt demnach ungefähr 90°, was uns zur Annahme berechtigt, dass es sich hier nicht um ein Oximisomeres handeln kann.

Die Anlagerungsverbindung



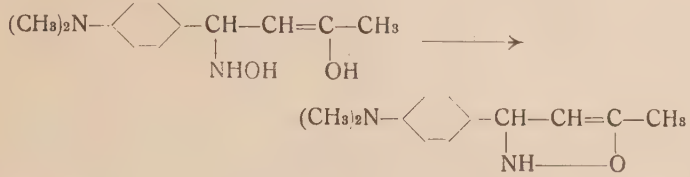
kann nicht vorliegen, da die Carbonylgruppe nicht nachweisbar ist. Die hohe Schmelzpunktdifferenz gegenüber dem gelben Oxim, die Farblosigkeit und schliesslich das Fehlen der Ketogruppe führen zu dem Schlusse, dass eine Ringbildung zu einem Isoxazolin-Derivat geführt hat.

Es gibt zwei Möglichkeiten die zum Ringschluss führen. Die eine hat als Zwischenprodukt die syn-Form des Oxims, durch Umlagerung entsteht 5-p-Dimethylaminophenyl-3-methyl-isoxazolin



[1]) M. Busch, B. 63, 649 (1930), schliesst sich den Ausführungen Raikowas an, nur beweist er, dass Körper vom Typus nicht immer — wie Raikowa behauptet — ein Pseudo-Oxim geben müssen, sondern es auch zur Bildung von zwei Isomeren, nicht Stereoisomeren, sondern einem typischen Fall von Desmotropie kommen kann.

Die andere Möglichkeit wäre, dass sich das Hydroxylamin an die Enden des Systems $-C{=}CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ anlagerte und unter Wasseraustritt den Ringschluss vollzieht:



Wir neigen zu der Bildung des Isoxazolin-Derivates, obwohl wir keinen eindeutigen Beweis dafür erbringen, da ein näheres Eingehen auf die Konstitution unserer Oxime nicht in meiner Absicht lag.

Eine Färbung mit Ferrichlorid konnte ich nicht feststellen. Allerdings stimmt dieses Reaktionsergebnis nicht überein mit den Ergebnissen von Auwers und Seyfried[1]), die in einer ganz neuen Arbeit die Oximbildung bei ungesättigten Ketonen ausführlich besprechen: «Unsere Beobachtungen legen daher den Schluss nahe, dass aus jenen ungesättigten Ketonen in alkalischer Lösung Oxime entstehen, deren Hydroxyl der Aethylenbildung zugekehrt ist, und diese Körper sofort in Isoxazoline übergehen, während in saurer Lösung sich die isomeren anti-Oxime bilden, die zu einem Ringschluss nicht fähig sind.»

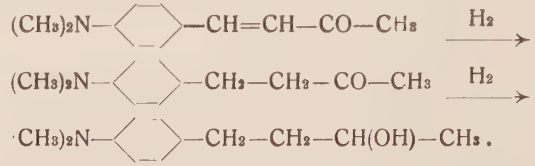
Hydrierungsprodukte.

H. Thoms und H. Seebe[2]) haben sich bereits mit der Reduktion der aliphatischen Seitenkette des p-Dimethylamino-benzalacetons beschäftigt. Die Verfasser verwendeten als Reduktionsmittel metallisches Natrium, ein anderes Mal Natriumamalgam und schliesslich Wasserstoff in Gegenwart eines Palladium-Bariumsulfat Katalysators. Eine nähere Beschreibung und Beweismaterial enthält diese Veröffentlichung nicht.

Uns interessierte der Verlauf der Reduktion des p-Dimethylamino-benzalaceton mit durch Nickel-Katalysator aktiv gemachtem Wasserstoff. Wir fanden, dass die Aufnahmsgeschwindigkeit von Wasserstoff sich deutlich verlangsamt nach der quantitativen Bildung von p-Dimethylamino-benzylaceton. Liessen wir weiter einwirken, so erhielten wir in theoretischer Ausbeute p-Dimethylaminobenzyl-isopropylalkohol, also Reduktion der Ketogruppe. Der stufenweise Verlauf der Reaktion gestattet die Unterbrechung nach Aufnahme eines Molvolumens Wasserstoffgas. Die Reduktion

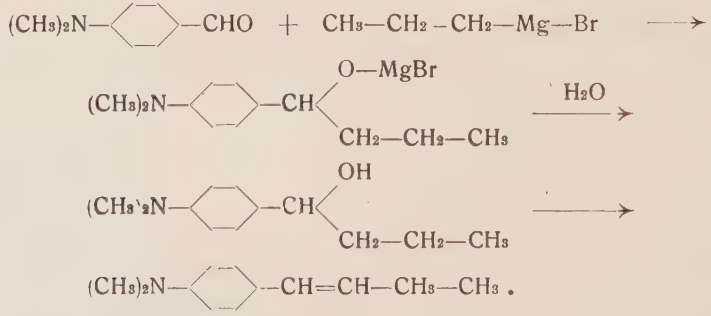
[1]) K. v. Auwers und M. Seyfried, A. 484, 178 (1930).
[2]) Ztsch. f. ang. Chem. 39, 1464 (1926).

der Doppelbindung und der Ketogruppe spielen sich nicht nebeneinander, sondern nacheinander ab :



Das gesättigte Keton ist farblos und bildet grosse Blättchen. Es wurde durch ein Semicarbazon charakterisiert. Das Endprodukt unserer Reduktion, der p-Dimethylaminobenzylisopropylalkohol, stellt ein schwach gelbliches Oel dar, das sich beim längeren Stehen intensiv gelb färbt. Die anfangs geringe Gelbfärbung dürfte daher rühren, dass sich bei der Destillation geringe Mengen Wasser abspalten. Der reine Alkohol muss sicher farblos sein. Der Acetylester hat knoblauchartigen Geruch, ist wasserhell und leicht beweglich.

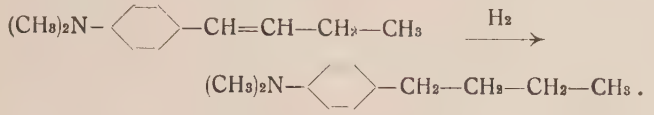
Der Vollständigkeit halber versuchten wir noch, den Körper mit vollständig hydrierter Seitenkette, das 1-p-Dimethylaminophenyl-butan, darzustellen. Mit Hilfe der Reaktion nach Clemmensen[1]), durch Reduktion mit nascierendem Wasserstoff aus amalgamiertem Zink und Salzsäure, bekamen wir aus dem p-Dimethylamino-benzalaceton sonderbarer Weise nicht den gewünschten Kohlenwasserstoff, sondern die Reduktion ging nur bis zum p-Dimethylamino-benzylaceton, also wurde nur die Doppelbindung hydriert. Wir gingen daher vom p-Dimethylaminobenzaldehyd aus, stellten daraus mit n-Propylmagnesiumbromid 1-p-Dimethylaminophenyl-butanol-1 her, das bei der Destillation Wasser abspaltet und in die entsprechende Verbindung, 1-p-Dimethylaminophenyl-buten-1, übergeht:



Dieser Styrolkörper schmilzt bei 32,5°, während Sachs und Weigert[2]) 25° als Schmelzpunkt angeben. Nach der Hydrierung

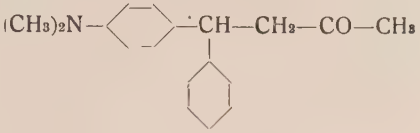
[1]) E. Clemmensen, B. 47, 51 (1914).
[2]) Fr. Sachs und W. Weigert, B. 40, 4, 4361 (1907).

erhält man 1-p-Dimethylaminophenyl-butan als farbloses, sehr leicht bewegliches Oel:



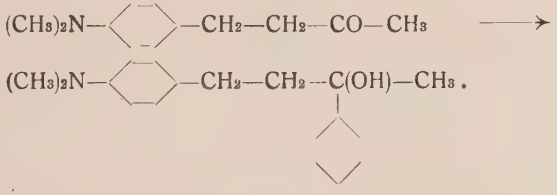
Grignard Reaktionen.

Die Reaktion des p-Dimethylamino-benzalacetons mit Phenylmagnesiumbromid verläuft sehr ruhig. Es entsteht dabei in guter Ausbeute das 1.4-Additionsprodukt, 1-p-Dimethylaminophenyl-1-phenyl-butanon-3:



In reiner Form sind es schöne citronengelbe Kristalle. Das Semicarbazon ist rein weiss.

Das primäre Reduktionsprodukt des p-Dimethylamino-benzalacetons, p-Dimethylamino-benzylaceton, reagiert mit Phenylmagnesiumbromid in normaler Weise. Es bildet sich 1-p-Dimethylaminophenyl-3-phenylbutanol-(3), in schneeweissen verfilzten Nädelchen:

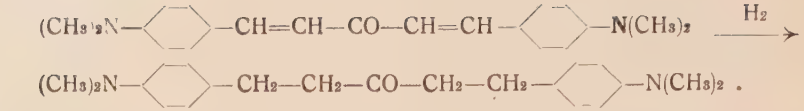


Arbeiten mit p,p-[1]Tetramethyldiaminodibenzalaceton.

Das Verhalten dieses Körpers[1]) gegen Säuren ist von H. Kauffmann beschrieben worden.[2]) Unbekannt ist die vollkommen abgesättigte Verbindung, die wir erhielten bei der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff und Nickel. Nachdem die dafür berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen worden ist, bleibt die Hydrierung stehen, ein Unterschied gegenüber dem p-Dimethylaminobenzalaceton, bei dem das Endprodukt der Hydrierung der entsprechende Alkohol ist:

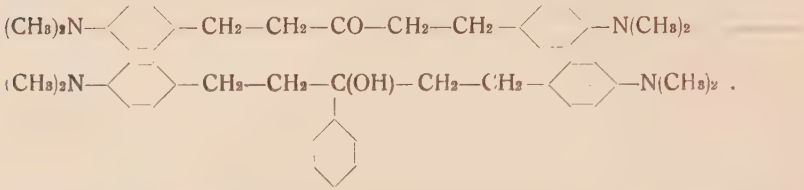
[1]) p,p[1]-Tetramethyldiamino-dibenzalaceton wurde zuerst von Fr. Sachs und Lewin dargestellt, B. 35, 3576 (1902).

[2]) H. Kauffmann, B. 46, 3807 (1914).



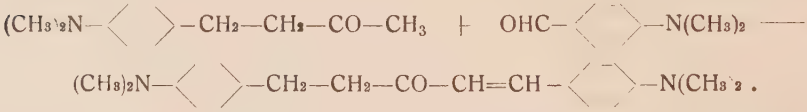
p,p¹-Tetramethyldiamino-dibenzylaceton bildet farblose, rein weisse Blättchen. Es wurde durch sein Semicarbazon charakterisiert.

Bringt man p,p¹-Tetramethyldiamino-dibenzylaceton mit einer Phenylmagnesiumbromidlösung in Reaktion, so entsteht in guter Ausbeute ein tertiärer Alkohol, 1.5-p-Dimethylaminophenyl-3-phenyl-pentanol-(3):



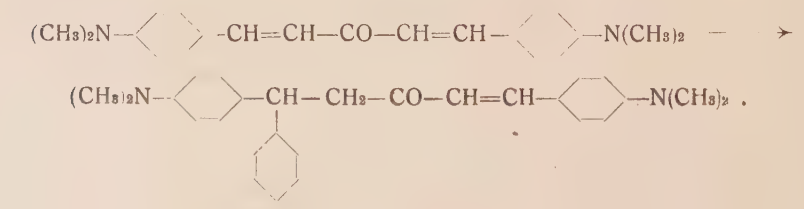
Den Nachweis der Hydroxylgruppe durch einen Ester zu erbringen gelang nicht, ich bestimmte den aktiven Wasserstoff nach der Methode von Tschugaeff und Zerewitinoff.

Den Körper mit einseitig abgesättigter Doppelbindung, p,p¹-Tetramethyldiamino-benzyl-benzal-aceton, stellten wir durch Kondensation von p-Dimethylamino-benzylaceton mit p-Dimenthylaminobenzaldehyd dar:

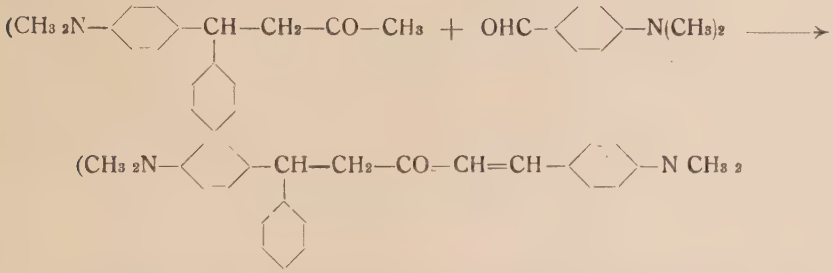


Er stellt schwach gelbe Kristalle dar und gibt ein Semicarbazon von ebenfalls gelber Farbe.

Schliesslich untersuchte ich noch die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf p,p¹-Tetramethyldiamino-dibenzalaceton und fand, dass selbst bei wechselnden Mengen von Phenylmagnesiumbromid die Reaktion stets gleich verläuft; es bildet sich stets das einseitige 1.4-Additionsprodukt, 1.5-p-Dimethylaminophenyl-1-phenyl-pentanon-3-en-4:



Zum selben Körper gelangte ich durch Kondensation von 1-p-Dimethylaminophenyl-1-phenyl-butanon-3 mit p-Dimethylaminobenzaldehyd:



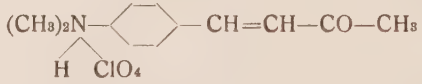
Er bildet feine gelbe Kristalle, sein Semicarbazon kleine gelbe Nädelchen. Damit war die Konstitution des neuen Phenyl-Derivates bewiesen.

EXPERIMENTELLER TEIL.

A. **Arbeiten mit p-Dimethylaminobenzalaceton.**

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials wird der rohe p-Dimethylaminobenzaldehyd einer Vakuumdestillation unterworfen, 100 g davon in 400 ccm Aceton gelöst, mit 300 ccm Wasser und schliesslich mit 40 ccm Barytwasser versetzt. Die leichte Trübung verschwindet nach weiterem Zusatz von 150 ccm Aceton. Nach mehrtägigem Stehen im Dunkeln, unter zeitweiligem Schütteln, scheidet sich ein hellgelber Niederschlag aus. Lässt man noch einige Tage stehen, so ist alles zu einem dicken Kristallbrei erstarrt. Zur Reinigung wird scharf abgesaugt und aus 50 %-igem Alkohol in der Siedehitze umkristallisiert.

Perchlorsaures Salz.

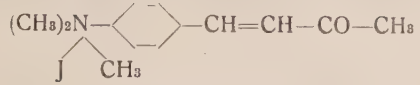


Das durch Destillation vollkommen gereinigte p-Dimethylaminobenzalaceton wird in einer Reibschale mit Wasser zu einem feinen Brei angeteigt, in ein Reagensglas gebracht und mit 30 %-iger Perchlorsäure eben bis zur nicht vollkommenen Lösung versetzt. Dann wird schwach erwärmt, beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstabe scheiden sich farblose Kristalle des perchlorsauren Salzes ab. Man kann aus Wasser, dem zur Verhinderung der Hydrolyse eine kleine Menge Perchlorsäure zugesetzt werden muss, umkristallisieren. Ein wasserfreies organisches Lösungsmittel fanden wir nicht für das Salz, es enthält also selbst in trockenem Zustande geringe Mengen Perchlorsäure, die bei der quantitativen Analyse einen etwas zu hohen Chlorgehalt bedingen. Fp. 152,5—156° unter Zersetzung und Rotfärbung der Substanz.

0,2237 g Subst. gaben 0,1163 g AgCl

$C_{12}H_{16}O_5NCl$: Ber. Cl = 12,25 %, Gef. Cl = 12,86 %.

Jodmethylat des p-Dimethylamino-benzalacetons.



Nach verschieden geführten Versuchen halten wir das folgende Verfahren für das beste:

In ein Bombenrohr bringt man 5 g p-Dimethylamino-benzalaceton, 20 ccm Methylalkohol und 5 g Methyljodid (ber. 3,8 g). Nach dem Zuschmelzen lässt man das Rohr während einer Stunde in einem kochenden Wasserbade. Man erhält eine dunkel gefärbte Lösung. Der Methylalkohol wird zum Teil abgedampft, der ausgefallene, schwach gelb gefärbte Körper in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht und auskristallisieren gelassen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser, wobei enorme Verluste eintreten infolge der Leichtlöslichkeit, erhält man sehr schöne farblose Blättchen, die bei 177° unter Zersetzung schmelzen.

0,2113 g Subst. gaben 0,1498 g AgJ

0,1536 g Subst. gaben 5,80 ccm N_2 (t = 16°, b = 742 mm)

$C_{13}H_{18}ONJ$: Ber. J = 38,34%, N = 4,23%.
Gef. J = 38,34%, N = 4,28%.

Semicarbazon.

In der theoretischen Menge bildet sich in der üblichen Weise aus dem p-Dimethylamino-benzalaceton das Semicarbazon. Aus Alkohol, in dem es nur schwer löslich ist, kristalisiert es in hellgelben Kristallen aus. Fp. 207—208°.

0,1482 g Subst. gaben 30,10 ccm N_2 (t = 15°, b = 733 mm)

$C_{13}H_{18}ON_4$: Ber. N = 22,81%, gef. N = 22,82%.

Reaktionen mit Hydroxylamin.

Wie im theoretischen Teil schon gesagt wurde, war es mir nicht möglich, noch ein zweites Mal ein gelbes Oxim vom Fp. 168° darzustellen.

1. Oximierung in neutraler bezw. in alkalischer Lösung.

9,5 g p-Dimethylamino-benzalaceton wurden mit 4,4 g (1¼ Mol) Hydroxylaminochlorhydrat in 150 ccm Alkohol gelöst. Mit verdünnter Natronlauge wurde neutralisiert und über Nacht stehen gelassen. Es bildete sich ein fester Kristallbrei. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die noch warme Lösung in Eiswasser gegossen, wobei ein gelblicher Niederschlag ausfiel. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigen die Kristalle den Fp. 183—185°. Rein schmilzt das Oxim bei 185,5—186,5° unter Braunfärbung.

Pyridin als Lösungsmittel verwendet, ändert die Reaktion in keiner Weise. Nach zweimaligem Umkristallisieren schmilzt das Oxim ebenfalls bei 185,5—186,5°.

Da das Oxim dieselbe gelbe Farbe wie der Ausgangskörper besitzt, besteht kein Zweifel, dass die Anlagerung der Oximidogruppe nur an dem Carbonylkohlenstoff stattgefunden haben kann. Zu untersuchen war noch in welcher Form, syn- oder anti-, das Oxim vorliegt. Der Versuch, eine Umlagerung nach Beckmann zu erzielen, wurde mit äusserster Peinlichkeit vorgenommen, lieferte jedoch kein Resultat. Die Spaltung mit verdünnter Salzsäure führen wir, zum Vergleich mit dem aus saurer Lösung erhaltenen Produkt, bei diesem an. Es sei hier schon gesagt, dass diese Spaltung nicht gelang. Eine alkoholische Lösung des Oxims gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung. Nach Raikowa (l. c.) müsste unser Oxim also in Form seines desmotropen Umlagerungsproduktes, als «Pseudo-Oxim», vorliegen.

0,1089 g Subst. gaben 12,90 ccm N_2 (t = 11°, b = 742 mm)

$C_{12}H_{16}ON_2$: Ber. N = 13,72%, gef. N = 13,72%.

2. Oximierung in saurer Lösung.

Wir hielten uns ganz nach den Vorschriften von Auwers.[1]) In einen mit Rückfluss versehenen Kolben brachten wir 9,5 g p-Dimethylamino-benzalaceton, 6,9 g (1-Mol) Hydroxylaminochlorhydrat, 200 ccm absoluten Alkohol und einen Tropfen conc. Salzsäure. Das Ganze wurde 14 Stunden lang gekocht, nachher der Alkohol zum grössten Teil abgedampft. Es begann eine Ausscheidung gelber Kristalle, die sich beim Versetzen mit Wasser wieder lösten. Es wurde mit Natronlauge vorsichtig neutralisiert, wobei sich ein graugelber Niederschlag abschied. Aus schwach verdünntem Alkohol umkristallisiert, bekamen wir farblose Kristalle. In reinem Zustande schmilzt der Körper bei 96—97°.

Ferrichlorid der alkoholischen Lösung zugesetzt, gibt keine Rotfärbung.

0,1671 g Subst. gaben 20,45 ccm N_2 (t = 13°, b = 730 mm)

0,1692 g Subst. gaben 0,4384 g CO_2 und 0,1196 g H_2O

$C_{12}H_{16}ON_2$: Ber. N = 13,72%, C = 70,54%, H = 7,90%.
Gef. N = 13,82%, C = 70,66%, H = 7,90%.

Spaltungsversuche der nach 1. und 2. erhaltenen Produkte.

Die Versuche wurden parallel durchgeführt, als Blindversuch noch reines p-Dimethylamino-benzalaceton angeschlossen, um eine etwaige Veränderung desselben durch Kochen mit verdünnter Salzsäure feststellen zu können.

[1]) K. v. Auwers, B. 62, 1320 (1929).

	Versuch I	Versuch II	Versuch III
Je 1 g	Gelbes Oxim vom Fp. 185-186°	Farbl. Isoxazolin-Derivat, Fp. 96-97°	p-Dimethylamino-benzalaceton, Fp. 136
Mit 10 ccm 2n-Salzsäure entsteht	sofort eine gelbe Lösung	eine farblose Lsg., die bald eine gelbe Farbe annimmt, ähnlich der von I	eine rosafarbene Lsg., die langsam dunkler wird

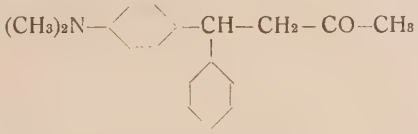
Nach Zusatz von je 50 ccm Wasser wurde 40 Min. lang gekocht (unter Rückfluss), nach dem Erkalten mit verdünnter Sodalösung neutralisiert.

Es fällt aus	ein gelber Ndg.	ein hellgelb. Ndg.	ein gelber Ndg.
Fp. nach zweimalig. Umkrist.	186°	133—135°	136°
Resultat	keine Hydrolyse	Spaltung	keine Veränderung

Versuche I und III geben die unveränderten Körper, wie durch Mischschmelzpunktbestimmungen festgestellt wurde, während das Isoxazolin-Derivat sich rückverwandelt in p-Dimethylamino-benzal-aceton.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf p-Dimethylamino-benzalaceton.

1-p-Dimenthylaminophenyl-1-phenyl-butanon-3



Zu 7,2 g Magnesium (1½ Mol) und 150 ccm abs. Aether, der mit Jod etwas aktiviert wurde, liessen wir tropfenweise 47,0 g (1½ Mol) Brombenzol zufliessen. Nach beendeter Reaktion wurde von aussen mit Eiswasser gekühlt und 37,8 g des fein pulverisierten, scharf getrockneten p-Dimethylamino-benzalacetons in kleinen Portionen zugesetzt. Es war kaum eine sichtbare Reaktion festzustellen. Nun wurde noch eine halbe Stunde auf dem kochenden Wasserbad gehalten und am nächsten Tage auf Eis im Scheidetrichter gegossen. Mit einer Ammoniumchloridlösung wurde solange versetzt, bis sich der Niederschlag von Magnesiumhydroxyd gelöst hatte. Mit Aether ausgezogen, blieb nach dem

Verdampfen desselben eine dickflüssige zähe Masse zurück, die bald ganz erstarrte. Als Vorlauf bei der Vakuumdestillation lieferte sie eine kleine Menge (ca. 0,5 g) eines farblosen Körpers, der bei 120° und 11 mm Druck überging. Der Schmelzpunkt lag bei 70°, es handelte sich um Diphenyl, das sich in Nebenreaktion gebildet hatte. Die Hauptmenge ging unter einem Druck von 11 mm zwischen *228—232°* über.

Ausbeute 42 g, also etwa 80 % vom theoretischen Wert, an festem, schwach gelben 1-p-Dimethylaminophenyl-1-phenyl-butanon-3. Aus Alkohol umkristallisiert erhielten wir das Keton in festen, schwach gelben Kristallen vom Fp. 99—100°.

0,3308 g Subst. gaben 15,65 ccm N_2 (t = 11°, b = 730 mm)
3,905 mg Subst. gaben 11,580 mg CO_2 und 2,850 mg H_2O

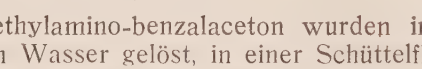
$C_{18}H_{21}ON$: Ber. N = 5,24%, C = 80,84%, H = 7,92%.
Gef. N = 5,39%, C = 80,88%, H = 8,16%.

Semicarbazon.

Der Nachweis der Ketogruppe ist durch die Darstellung eines Semicarbazons erbracht worden. In gewohnter Weise erhält man das Semicarbazon, das aus Alkohol umkristallisiert werden kann. Die rein weissen Kristalle schmelzen bei 180—180,5°.

0,1102 g Subst. gaben 16,55 cm N_2 (t = 12°, b = 736 mm)
$C_{19}H_{24}ON_4$: Ber. N = 17,28%, gef. N = 17,18%.

Katalytische Hydrierung zu p-Dimethylamino-benzylaceton.



25 g p-Dimethylamino-benzalaceton wurden in 400 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser gelöst, in einer Schüttelflasche mit 25 g Nickel-Katalysator versetzt und unter Schütteln hydriert. Nach Aufnahme eines Molvolumens Wasserstoff, ca. 3 l (theor. 2,91 l), verlangsamte sich die Aufnahmsgeschwindigkeit plötzlich, ohne aber still zu stehen. Die Hydrierung wurde abgebrochen. Die farblos gewordene Lösung wurde durch Abnutschen vom Katalysator getrennt, letzterer gut mit heissem Alkohol ausgewaschen. Der Alkohol wurde abgedampft, das fest gewordene Hydrierungsprodukt ausgeäthert, und nach dem Trocknen über ausgeglühten Magnesiumsulfat und Verjagen des Aethers, im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt liegt zwischen 168—169° bei 11 mm Druck. Aus schwach verdünntem Alkohol umkristallisiert, erhält man grosse farblose Kristalle. Fp. 50,5—51,5°.

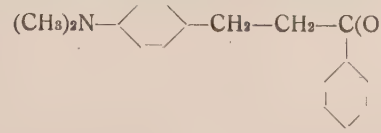
0,1739 g Subst. gaben 11,24 ccm N_2 (t = 12°, b = 738 mm)
$C_{12}H_{17}ON$: Ber. N = 7,33%, gef. N = 7,41%.

Semicarbazon.

Das Semicarbazon wurde in der üblichen Art und Weise dargestellt. Es lässt sich aus Alkohol gut umkristallisieren. Farblose Kristalle. Fp. 190—191°.

0,2490 g Subst. gaben 50,00 ccm N_2 (t = 16°, b = 740 mm)
$C_{13}H_{20}ON_4$: Ber. N = 22,58%, gef. N = 22,67%.

Darstellung von 1-p-Dimethylaminophenyl-3-phenyl-butanol-3.



30 g p-Dimethylamino-benzylaceton wurden in kleinen Portionen zu einer Grignardlösung, hergestellt aus 36,9 g (1½ Mol) Brombenzol und 5,7 g Magnesium in 200 ccm abs. Aether, zugegeben. Es trat keine sichtbare Reaktion ein. Nach einem halbstündigen Kochen auf dem Wasserbade wurde noch über Nacht stehen gelassen. Die Zersetzung wurde bewirkt durch Aufgiessen auf Eis im Scheidetrichter. Eine Lösung von ca. 50 g Ammoniumchlorid war nötig, das ausgefallene Magnesiumhydroxyd zu entfernen. Es wurde ausgeäthert und nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers im Vakuum destilliert. Im Vorlauf ergab sich eine kleine Menge Diphenyl, die Hauptfraktion ging unter einem Druck von 11 mm zwischen 227—232° über. Ausbeute 34 g (theor. 42,3 g), also etwa 80 % vom berechneten Werte, an dickflüssigem gelbem Oel, das schon nach eintägigem Stehen vollkommen erstarrte. In Alkohol ist das Produkt viel zu leicht löslich, so dass sich zum Umkristallisieren besser Petroläther eignet. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus diesem erhielten wir schneeweisse Sternchen vom Fp. 56—57°.

0,1548 g Subst. gaben 7,40 ccm N_2 (t = 13°, b = 724 mm)
0,0220 g Subst. gaben 0,0668 g CO_2 und 0,0170 g H_2O
$C_{18}H_{23}ON$: Ber. N = 5,20%, C = 80,24%, H = 8,61%.
Gef. N = 5,35%, C = 80,26%, H = 8,38%.

Destilliert man den tertiären Alkohol mehrere Male, so spaltet er Wasser ab. Untersuchungen in dieser Richtung wurden keine unternommen, lediglich die Feststellung gemacht, dass, sowohl beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, als auch durch öfteres Destillieren eine gelbe ölige Flüssigkeit entsteht.

Versuche zur Darstellung eines Esters mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid und p-Nitrobenzoylchlorid misslangen, ebenso wie der Versuch, den Alkoholwasserstoff mit Phenylmagnesiumbromid durch

-MgBr zu ersetzen, und in Umsatz mit Benzoylchlorid zu bringen, erfolglos verlief.

Quantitative Bestimmung der Hydroxylgruppe (des aktiven Wasserstoffs) nach Tschugaeff und Zerewitinoff.

Die Methode beruht auf der Messung des durch eine Hydroxylgruppe aus Methylmagnesiumjodid freigemachten Methans. Wir arbeiteten nach einer Vorschrift, die im neuen Gattermann-Wieland[1]) verzeichnet ist. Es ergab sich, dass 0,2033 g des tertiären Alkohols imstande waren, aus amylätherischer Lösung von Methylmagnesiumjodid 18,80 ccm Methan zu entwickeln (t = 25,5°, b = 736,5 mm).

$C_{18}H_{22}N$-OH: Ber. OH = 6,32%, gef. OH = 6,22%.

Katalytische Hydrierung des p-Dimethylamino-benzalacetons zu p-Dimethylaminobenzyl-isopropylalkohol.

$$(CH_3)_2N-\langle\ \rangle-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_3$$

Die Hydrierung geschieht in genau der gleichen Weise wie oben angegeben, nur wird nach Aufnahme einer Molekel Wasserstoff nicht abgebrochen, sondern durchhydriert bis zum Stillstand der Reaktion.

Wie schon gesagt, wird die Hydrierungsgeschwindigkeit nach der Aufnahme einer Molekel Wasserstoff bedeutend geringer, der Angriff der Ketogruppe ist schwieriger. Bei Anwendung von 25 g p-Dimethylamino-benzalaceton war vollkommene Hydrierung etwa nach 3—4 Stunden eingetreten, selbstredend hängt die Zeit ganz von der Güte des Katalysators ab. Nach beendeter Hydrierung war die Lösung wieder schwach gelb gefärbt. Die Aufarbeitung geschah genau wie in dem oben angegebenem Falle. Der Destillation unterworfen, erhielten wir eine leicht bewegliche gelbliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 173—173,5° bei einem Druck von 12 mm. Eine geringe Abspaltung von Wasser, durch die Destillation unvermeidbar, scheint den Alkohol zu einem Teil in den ungesättigten Kohlenwasserstoff zu überführen, davon dürfte auch die schwach gelbe Farbe herrühren.

0,2124 g Subst. gaben 13,45 ccm N_2 (t = 12°, b = 750 mm)

$C_{12}H_{19}ON$: Ber. N = 7,25%, gef. N = 7,38%.

Acetylester des sekundären Alkohols.

13 g des Alkohols wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid und 5 g wasserfreiem Natriumazetat unter Rückfluss 2 Stunden lang gekocht. Am nächsten Tage wurde die erstarrte Masse etwas er-

[1]) L. Gattermann-Wieland, Die Praxis des organ. Chemikers.

wärmt, in Eiswasser gegossen und mit verdünnter Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Der Aetherauszug wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Verjagen des Aethers destilliert. Kp. 174—175° bei einem Druck von 10 mm. Das farblose Oel ist leichter beweglich als der zu Grunde liegende Alkohol und besitzt einen knoblauchartigen Geruch. Kp. 176° bei 11 mm Druck.

Die Analysen zeigen deutlich, dass der Ester durch kleine Mengen eines ungesättigten Körpers verunreinigt ist, die davon herrühren, dass der angewandte Alkohol zu einem geringen Teil Wasser verloren hat. Die Acetylzahl fällt daher etwas zu niedrig aus, der Stickstoffgehalt zu hoch.

Die Titration der verseiften Acetylgruppe wurde folgendermassen ausgeführt:

4,0254 g Subst. wurden mit 33,00 ccm alkoholischer KOH versetzt (20,00 ccm davon entsprechen 19,00 ccm 1n —H_2SO_4) und unter Rückfluss 2 Stunden lang gekocht. Zum Zurücktitrieren — Indikator Phenolphtalein — wurden 14,40 ccm 1n —H_2SO_4 verbraucht.

0,3735 g Subst. gaben 20,60 ccm N_2 ($t = 12°$, $b = 740$ mm)
0,0849 g Subst. gaben 4,75 ccm N_2 ($t = 13°$, $b = 738$ mm)

$C_{14}H_{21}O_2N$: Ber. N = 5,69%, —$COCH_3$ = 18,29%.
Gef. N = 6,34%, —$COCH_3$ = 18,12%.
N = 6,39%.

Die reduktive Behandlung von p-Dimethylamino-benzalaceton mit amalgamiertem Zink und Salzsäure.

Eine einfache und saubere Methode, Ketone in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe zu überführen, hat Clemmensen[1]) beschrieben. Wir erwarteten somit als Endprodukt der Reduktion 1-p-Dimethylaminophenyl-butan.

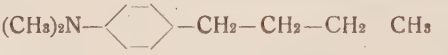
Das Zinkamalgam stellten wir dar, indem wir 100 g Zink mehrere Stunden der Einwirkung einer 5 %-igen Sublimatlösung aussetzten. 25 g p-Dimethylamino-benzalaceton wurden in einem Literkolben mit 500 ccm Salzsäure 1 : 2 versetzt und dieser Lösung 100 g amalgamiertes Zink zugegeben. Beim Erhitzen trat bald eine lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, es wurde unter Rückfluss 40 Stunden lang gekocht. Sobald die Wasserstoffentwicklung nachliess, wurde jedesmal etwas conc. Salzsäure zugesetzt. Die stark saure Lösung wurde nach dem Alkalischmachen im Rührextraktionsapparat ausgeäthert. Die ätherische Lösung erschien bei auffallendem Lichte orangegelb, beim durchscheinenden Licht blauviolett. Sie wurde über ausgeglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Verjagen des Aethers der Rückstand im Vakuum de-

[1]) E. Clemmensen, B. 47, 51 (1914).

stilliert. Ohne Vorlauf ging die Hauptmenge zwischen 170,5—173° über bei einem Druck von 13 mm. Die farblose Flüssigkeit erstarrte sofort. Im Kolben blieb eine unbeträchtliche Menge eines rotbraunen Oeles zurück. Nach öfterem Umkristallisieren aus Alkohol erhielten wir farblose Blättchen vom Fp. 50,5—51,5°. Denselben Schmelzpunkt hatte p-Dimethylamino-benzylaceton, ein Mischschmelzpunkt mit diesem ergab keine Depression. Ein Semicarbazon des Produktes nach Clemmensen deckte sich in seinen Eigenschaften ganz mit dem Semicarbazon aus p-Dimethylamino-benzylaceton.

Wir fanden also, ganz wider Erwarten, dass die Clemmensen'sche Reaktion beim p-Dimethylamino-benzalaceton versagt, d. h. dass nicht die Ketogruppe, sondern bloss die Doppelbindung reduziert worden war.

Darstellung von 1-p-Dimethylaminophenyl-butan.



Nachdem die Reduktion des p-Dimethylamino-benzalaceton nach Clemmensen nicht im gewünschten Sinne verlief, gingen wir folgendermassen vor, das Butan-Derivat zu erhalten:

Zunächst erfolgte die Darstellung des 1-p-Dimethylaminophenyl-buten-1.[1]) Zu einer Grignardlösung aus 2,5 g Magnesium und 12,4 g n-Propylbromid gab man in sehr kleinen Portionen 10 g p-Dimethylamino-benzaldehyd. Kühlte man von aussen in entsprechender Art, so verlief die Reaktion nicht stürmisch. Eine halbe Stunde lang wurde noch auf dem kochenden Wasserbade gehalten, am nächsten Tage auf Eis im Scheidetrichter gegossen. Ammoniumchloridlösung wurde bis zum Verschwinden des Niederschlags zugesetzt. Der ätherische Auszug wurde über ausgeglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und der Aetherrückstand destilliert. Die Hauptmenge ging bei 146° bei 10 mm Druck über. Im Eisschrank erstarrte das erhaltene Oel recht bald. Bei einer zweiten Destillation zeigte das Produkt den Kp. 144—145° bei 11 mm Druck. Es war mit Sicherheit anzunehmen, dass der primär entstandene Alkohol, 1-p-Dimethylaminophenyl-butanol-1, in den Styrolkörper, 1-p-Dimethylaminophenyl-buten-1, übergegangen sei. Das Umkristallisieren bot einige Schwierigkeiten, da das Produkt in den organischen Lösungsmitteln zu leicht löslich ist. Schliesslich gelang es, beim Einstellen der alkoholischen Lösung in ein Kältegemisch. Nach dreimaligem Umkristallisieren schmelzen die schneeweissen Kristalle bei 32,5°, während Sachs und Weigert (l. c.) 25° angeben.

[1]) Von Sachs und Weigert schon dargestellt, B. 40, 4361 (1907).

Die Absättigung der Doppelbindung führten wir wieder mit Wasserstoff und Nickelkatalysator aus :

10 g 1-p-Dimethylaminophenyl-buten-1 wurden in 200 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser gelöst, 10 g Nickelkatalysator zugegeben und unter Schütteln auf der Maschine hydriert. In etwa 30 Minuten war die Aufnahme von 1100 ccm Wasserstoff beendet (theor. Wert 1200 ccm) was einer Ausbeute von ca. 85 % entspricht. Die Aufarbeitung geschah wie schon oben angegeben. Der Siedepunkt des reinen Körpers liegt zwischen 127—128° bei einem Druck von 10 mm.

1-p-Dimethylaminophenyl-butan ist eine völlige farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit.

0,1967 g Subst. gaben 7,91 ccm N_2 (t = 12°, b = 737 mm)
0,1512 g Subst. gaben 0,4506 g CO_2 und 0,1462 g H_2O

$C_{12}H_{19}N$: Ber. N = 7,91%, C = 81,28%, H = 10,81%.
Gef. N = 7,86%, C = 81,28%, H = 10,88%.

Perchlorsaures Salz.

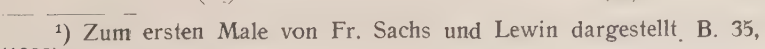
Durch Anrühren des Kohlenwasserstoffs mit 30%-iger Perchlorsäure, schied sich bald ein kristallisiertes Salz ab. Es ist leicht löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser, bei zu grosser Verdünnung wird es hydrolisiert . Die farblosen Kristalle schmelzen bei 37°.

0,1582 g Subst. gaben 0,0811 g AgCl
$C_{12}H_{20}O_4NCl$: Ber. Cl = 12,77%, gef. Cl = 12,68%.

B. Arbeiten mit p,p¹-Tetramethyldiaminodibenzalaceton.[1])

9,5 g p-Dimethylamino-benzalaceton (1 Mol) wurden in 80 ccm Alkohol gelöst und mit der Lösung von 7,5 g (1 Mol) p-Dimenthylaminobenzaldehyd in 20 ccm Alkohol vereinigt. Als Kondensationsmittel wurden 10 ccm conc. Natronlauge zugegeben, das Ganze kräftig geschüttelt. Nach ca. 30 Minuten begann die Ausscheidung eines roten Kristallbreis. Nach zwei Tagen wurde tüchtig abgenutscht, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Die orangeroten Kristalle färben sich bei längerem Stehen an der Luft rot. Fp. 191°.

Hydrierung zu p,p¹-Tetramethyldiamino-dibenzylaceton.



[1]) Zum ersten Male von Fr. Sachs und Lewin dargestellt. B. 35, 3576 (1902).

50 g p,p¹-Tetramethyldiamino-dibenzalaceton wurden in einem Gemisch von je 500 ccm Alkohol und 500 ccm Essigsäureäthylester aufgeschlemmt. Es war nicht nötig noch mehr Lösungsmittel zu verwenden, da das sich bildende Reduktionsprodukt sich sehr leicht löst und noch ungelöstem Ausgangskörper Platz schafft. Nach Zugabe von 80 g Nickelkatalysator wurde auf der Schüttelmaschine Wasserstoff eingeleitet. Die Aufnahme ging in regelmässigem Tempo vor sich und stand still bei einem Verbrauch von 6,4 l. Die Ketogruppe wurde nicht angegriffen, auch nicht nach Zusatz von frischem Katalysator. Es wurden nur 2 Molvolumina Wasserstoff aufgenommen (theor. 7,0 l), entsprechend einer 93 %-igen Ausbeute. Die Farbe der Lösung wurde im Verlauf der Reaktion immer heller, ganz farblos erschien sie nie. Vom Nickelkatalysator wurde abgenutscht, dieser mit heissem Alkohol kräftig ausgewaschen und das Lösungsmittel abgedampft. Ein rot gefärbter Rückstand blieb im Kolben zurück. Er wurde mit Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle versetzt und eine Weile am Rückfluss gekocht. Dieses Kochen mit Tierkohle wurde noch ein zweites Mal wiederholt mit dem Ergebnis, dass der auskristallisierende Körper völlig farblos wurde. p,p¹-Tetramethyldiamino-dibenzylaceton schmilzt bei 85—86° und bildet rein weisse Blättchen. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

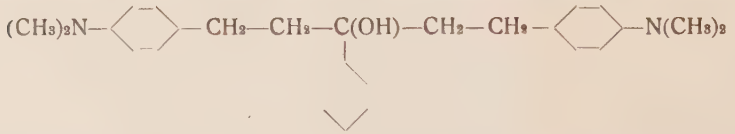
0,1619 g Subst. gaben 12,35 ccm N_2 (t = 14°, b = 739 mm)
$C_{21}H_{28}ON_2$: Ber. N = 8,64%, gef. N = 8,68%.

Semicarbazon.

0,5 g p,p¹-Tetramethyldiamino-dibenzylaceton wurden in mögl. lichst wenig Alkohol gelöst und die conc. Lösung von 3,3 g Semicarbazidchlorhydrat (ber. 2,2 g) zugegeben. Die Base wurde mit 3 g Natriumazetat (ber. 2,5 g) in Freiheit gesetzt. Am nächsten Tage wurde in Eiswasser gegossen, das ausgefallene Semicarbazon aus Alkohol mehrere Male umkristallisiert. Die verfilzten farblosen Nädelchen schmelzen bei 151—151,5°.

0,0897 g Subst. gaben 14,15 ccm N_2 (t = 13°, b = 732 mm)
$C_{22}H_{31}ON_5$: Ber. N = 18,37%, gef. N = 18,28%.

Darstellung von 1,5-p-Dimethylaminophenyl-3-phenyl-pentanol-3.



16,2 g p,p¹-Tetramethyldiamino-dibenzalaceton wurden in kleinen Portionen zu einer aus 1,8 g (1½ Mol) Magnesium, 11,8 g

(1½ Mol) Brombenzol und 150 ccm absoluten Aether bereiteten Grignardlösung zugegeben. Er war keine merkbare Reaktion festzustellen. Nach einstündigem Kochen auf dem Wasserbade wurde das Gemisch sich selbst überlassen. Am nächsten Tage wurde die Magnesiumverbindung durch Aufgiessen auf Eis im Scheidetrichter zersetzt, das Magnesiumhydroxyd mit Ammoniumchloridlösung gelöst. Der Aetherauszug war gelb gefärbt, nach dem Abdampfen blieb ein braungelber Körper zurück, der sich aus Alkohol durch mehrfaches Umkristallisieren gut rein gewinnen liess. Die Rohausbeute betrug 15 g, also 74 % der Theorie (20,2 g). In reinem Zustande stellt das 1,5-p-Dimethylaminophenyl-3-phenyl-pentanol-3 harte, schwach gelbliche Nädelchen dar, die bei 110—111° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,2320 g Subst. gaben 14,70 ccm N_2 (t = 16°, b = 735 mm)
0,1445 g Subst. gaben 0,4262 g CO_2 und 0,1100 g H_2O

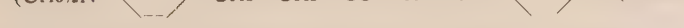
$C_{27}H_{34}ON_2$: Ber. N = 6,96%, C = 80,54%, H = 8,52%.
Gef. N = 7,10%, C = 80,44%, H = 8,52%.

Quantitative Bestimmung der Hydroxylgruppe (des aktiven Wasserstoffs) nach Tschugaeff und Zerewitinoff.

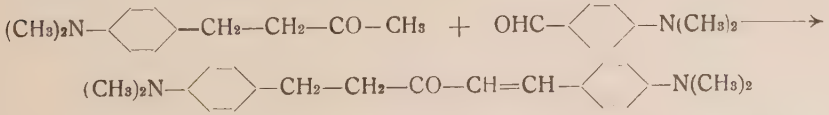
Genau wie in der schon beschriebenen Weise, zersetzten wir auch diesen tertiären Alkohol, von dem sich kein Ester darstellen liess, mit Methylmagnesiumjodidlösung und bestimmten das daraus frei gemachte Methan.

0,3178 g Subst. ergaben 20,60 ccm Methan (t = 24,5°, b = 736 mm)
$C_{27}H_{33}N$—OH: Ber. OH = 4,23%, gef. OH = 4,37%.

Darstellung von p,p-[1]-Tetramethyldiamino-benzyl-benzal-aceton.



19,1 g (1 Mol) p-Dimethylamino-benzylaceton wurden in 35 ccm Alkohol gelöst und mit der Lösung von 14,9 g (1 Mol) p-Dimethylaminobenzaldehyd in 15 ccm Alkohol vereinigt. 5 ccm conc. Natronlauge zugefügt, bewirkten die Kondensation. Nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung rot und nach zweitägigem Stehen war ein rotgelber Kristallbrei ausgefallen.



Es wurde an der Nutsche abgesaugt und auf Ton gestrichen, wobei sich die Farbe zusehends aufhellte. Aus Alkohol liess sich

das Produkt sehr gut umkristallisieren. Die hellgelben Kristallnädelchen schmelzen bei 126—126,5°. Säurezusatz bewirkt auch hier eine Entfärbung.

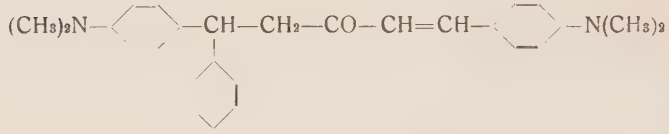
0,1467 g Subst. gaben 11,40 ccm N_2 (t = 15°, b = 736 mm)
$C_{21}H_{26}ON_2$: Ber. N = 8,69%, gef. N = 8,76%

Semicarbazon.

Zu seiner Darstellung wurde zu einer concentrierten alkoholischen Lösung von 1,6 g p,p'-Tetramethyldiamino-benzyl-benzalaceton die conc. wässrige Lösung von 0,8 g Semicarbazidchlorhydrat (ber. 0,6 g) und 0,5 g Natriumazetat zugegeben. Das Semicarbazon hat eine schwach gelbe Farbe, die feinen verfilzten Nädelchen lösen sich nur schwer in Alkohol. Fp. 211,5—212°.

0,1200 g Subst. gaben 19,60 ccm N_2 (t = 15°, b = 734 mm)
$C_{22}H_{29}ON_5$: Ber. N = 18,46%, gef. N = 18,38%.

Darstellung von 1,5-p-Dimethylaminophenyl-1-phenyl-pentanon-3-en-4.



Diese Verbindung stellten wir dar durch Kondensation von 1-p-Dimethylaminophenyl-1-phenyl-butanon-3 mit p-Dimethylaminobenzahldehyd.

5,4 g (1 Mol) des Ketons wurden in 70 ccm Alkohol gelöst und zu einer Lösung von 2,98 g (1 Mol) p-Dimethylaminobenzaldehyd in 25 ccm Alkohol zugegeben, 1 ccm conc. Natronlauge diente als Kondensationsmittel. Schon nach ca. 15 Minuten fiel langsam ein gelber kristallinischer Niederschlag aus. Es wurde noch über Nacht stehen gelassen, dann abfiltriert. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Obwohl das Kondensationsprodukt nur äusserst schwer in Alkohol löslich ist, fand sich doch kein geeigneteres Lösungsmittel zum Umkristallisieren. Die feinen gelben Nädelchen schmelzen bei 159—160°.

0,1359 g Subst. gaben 8,45 ccm N_2 (t = 15°, b = 742 mm)
0,1193 g Subst. gaben 0,3564 g CO_2 und 0,0799 g H_2O
$C_{27}H_{30}ON_2$ Ber. N = 7,04%, C = 81,35%, H = 7,59%.
Gef. N = 7,07%, C = 81,48%, H = 7,49%.

Semicarbazon.

1,0 g des Ketons, in Alkohol gelöst, wurden mit 0,5 g (ber. 0,42 g) Semicarbazidchlorhydrat in Wasser und 0,5 g Natriumazetat versetzt. In theoretischer Ausbeute schied sich das Semicarbazon aus. In Alkohol ist es noch schwerer löslich als sein Stammkörper. Es bildet kleine gelbe Sternchen, die bei 211,5—212° unter Zersetzung schmelzen.

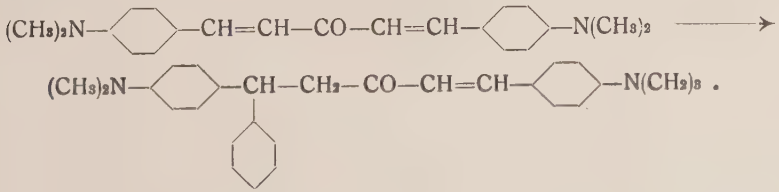
0,0849 g Subst. gaben 11,55 ccm N_2 (t = 16°, b = 739 mm)
$C_{28}H_{33}ON_5$: Ber. N = 15,38%, gef. N = 15,27%.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf p,p¹-Tetramethyldiamino-dibenzalaceton.

Zu einer Lösung von Phenylmagnesiumbromid, hergestellt aus 1,8 g (1½ Mol) Magnesium und 11,8 g (1½ Mol) Phenylbromid in ca. 150 ccm absolutem Aether, wurden in kleinen Portionen 16,0 g (1 Mol) p,p¹-Tetramethyldiamino-dibenzalaceton zugegeben. Es trat keine starke Erwärmung ein. Am nächsten Tage wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht und nach dem völligen Erkalten auf Eis im Scheidetrichter gegossen. Es musste mit viel Ammoniumchloridlösung versetzt werden, der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, dunkel gefärbte Verunreinigungen gingen beim Waschen mit Aether heraus. Der Aetherauszug enthielt nur Harze. Die Rohausbeute ergab 15 g (theor. 20 g) eines graugelben Körpers. Oefters aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt er bei 159—160°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem durch Kondensation erhaltenen, siehe oben, 1,5-p-Dimethylaminophenyl-1-phenyl-pentanon-3-en-4 gab keine Depression.

Ein Semicarbazon aus dem Phenylderivat hergestellt, hatte genau die gleichen Eigenschaften wie das Semicarbazon aus 1,5-p-Dimethylaminophenyl-1-phenyl-pentanon-3-en-4.

Liessen wir auf p,p¹-Tetramethyldiamino-dibenzalaceton mehr als 1½ Mole Grignardlösung einwirken, z. B. 3½ Mole, so stellten wir zwar eine schlechtere Ausbeute fest, keineswegs aber ein höher molekulares Reaktionsprodukt. Es kam stets zu einer einseitigen 1,4-Addition :



Zusammenstellung der Resultate.

A. **Arbeiten mit p-Dimethylamino-benzalaceton.**

I. p-Dimethylamino-benzalaceton
   a) Perchlorsaures Salz
   b) Jodmethylverbindung
   c) Semicarbazon
   d) Oxim vom Fp. 185,5—186,5°
   e) 5-p-Dimethylaminophenyl-3-methyl-isoxazolin

II. 1-p-Dimethylaminophenyl-1-phenyl-butanon-3
   a) Semicarbazon

III. p-Dimethylamino-benzylaceton
   a) Semicarbazon

IV. 1-p-Dimethylaminophenyl-3-phenyl-butanol-3

V. 1-p-Dimethylaminophenyl-butanol-3
   a) Acetylester

VI. 1-p-Dimethylaminophenyl-butan
   a) Perchlorsaures Salz

B. **Arbeiten mit p,p¹-Tetramethyldiamino-dibenzalaceton.**

VII. p,p¹-Tetramethyldiamino-dibenzalaceton

VIII. p,p¹-Tetramethyldiamino-dibenzylaceton
   a) Semicarbazon

IX. 1,5-p-Dimethylaminophenyl-3-phenyl-pentanol-3

X. p,p¹-Tetramethyldiamino-benzyl-benzal-aceton
   a) Semicarbazon

XI. 1,5-p-Dimethylaminophenyl-1-phenyl-pentanon-3-en-4
   a) Semicarbazon

Curriculum vitae.

Geboren wurde ich, Louis Schmiderer, am 9. Juni 1906 in Reichenberg (Böhmen) als Sohn des Alois Schmiderer, Lehrers, und der Stephanie geb. Müller.

Ich besuchte die Unterrealschule in Reichenberg, dann die Höhere Staatsgewerbeschule in Reichenberg, an der ich im Sommer 1925 das Reifezeugnis erhielt.

Hierauf widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Baseler Universität. Zunächst arbeitete ich im Laboratorium für anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter. Im Sommersemester 1926 und im Wintersemester 1926-27 durfte ich den Vorlesungen assistieren. Nach dem ersten Vorexamen im Wintersemester 1927-28 trat ich in die organische Abteilung über. Während des Sommersemesters 1928 war ich Vorlesungsassistent bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Zu Beginn des Sommersemesters 1929 begann ich dann unter Leitung von Herrn Prof. Rupe die vorliegende Arbeit, die im Winter 1930-31 ihren Abschluss fand.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Practica folgender Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, Fr. Bürki, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, A. Hagenbach, M. Mohrmann, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, H. Veillon und M. Wehrli.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen diesen Herren meinen bleibenden Dank auszusprechen, insbesondere aber Herrn Prof. H. Rupe für seine mannigfaltigen Ratschläge und Anregungen während meiner Studienzeit.